

日 本 国 特 許 庁

09.08.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

10/031618

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて #6
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月21日

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第206799号

出 願 人

Applicant (s):

吉富ファインケミカル株式会社

JP 00/04888

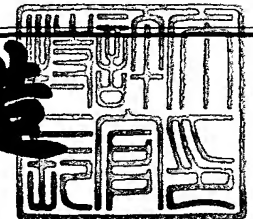
4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073411

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P0226
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08F 30/06
 C09D 5/16
 A01N 55/08

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県築上郡吉富町大字小祝 9 5 5 番地 吉富ファイン
 ケミカル株式会社 研究所内

【氏名】 吉丸 正哲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町二丁目 6 番 9 号 吉富ファイ
 ンケミカル株式会社内

【氏名】 渋谷 恵史

【特許出願人】

【識別番号】 396020464

【氏名又は名称】 吉富ファインケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071973

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 良 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 060956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

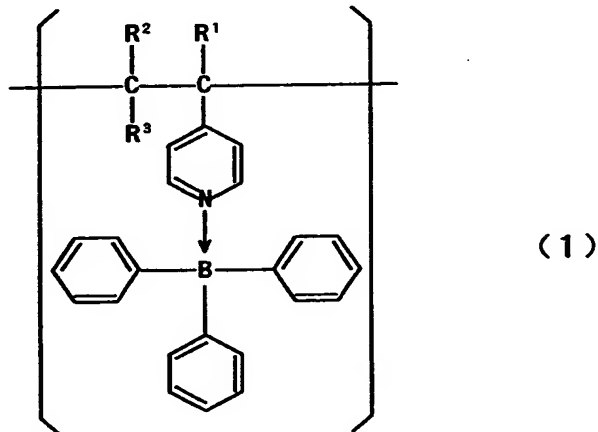
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トリフェニルボロン含有ポリマーおよびそれを含む水棲付着生物による汚損防止剤

【特許請求の範囲】

：【請求項 1】 式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ水素および1～4個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選択される。)で表される繰り返し単位を有する平均分子量1,000～1,000,000のポリマー。

【請求項 2】 式 (1) で表される繰り返し単位の占める重量が0.03～99.9重量%である請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 3】 式 (1) で表される繰り返し単位におけるトリフェニルボロンの含有率が0.02～70重量%である請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 4】 請求項 1、2または3記載のポリマーを含有する組成物。

【請求項 5】 請求項 1、2または3記載のポリマーを含有する水棲付着生物による汚損防止剤。

【請求項 6】 請求項 1、2または3記載のポリマーを含有する漁網防汚剤。

【請求項 7】 請求項 1、2または3記載のポリマーを含有する防汚塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリフェニルボロン含有ポリマーおよびそれを含む水棲生物付着による汚損防止剤に関する。さらに詳しくは、養殖用または定置用の漁網に水棲生物が付着し、繁殖することを防止する漁網防汚剤、および船舶の船底、漁網に使用される浮き子やロープなどの資材、原子力および火力発電所の復水器冷却用水路などに水棲生物が付着し、繁殖することを防止する防汚塗料などの水中防汚剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

船舶の船底または養殖用もしくは定置用の漁網等に、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、貝類、管棲多毛類、海藻類、コケムシ、軟体動物類などの水棲生物が付着すると、船舶や漁網に大きな経済的損失を与えるので、これらの水棲生物は水棲汚損生物とも呼ばれる。例えば、漁網にフジツボ等が付着した場合、網の目を塞いで潮の流通を阻害し、水中酸素が不足して養殖魚を窒息死させたり、網目が塞がれて波浪抵抗が大きくなっているため台風時には網の破損等を引き起こすことがある。

また船底にこれらの水棲生物が付着すると船の推進効率を低下させて燃費が上昇し経済的損失を被ることになる。そのため被汚損対象物の保守に努め経済的損失の低減を計るのに多大の労力と保守費用をかけているのが現状である。

これまで水棲生物の付着防止策として種々の研究や提案がなされてきた。実用的には一連の有機錫化合物の使用が有効であるが、有機錫化合物は概して毒性が強く、これらを含有する商品を不用意に取り扱うと取扱者に障害をもたらす恐れがあるうえに、環境汚染につながる可能性もある。

この様な理由から低公害性の漁網防汚剤、船底防汚塗料など水棲付着生物による汚損の防止剤、すなわち水中防汚剤の出現が望まれている。

【0003】

たとえば、特公昭51-10849号にはベンゾチアゾール化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、特開昭60-38306号、特開昭63-284275号、特公平1-11606号には、テトラアルキルチウラムジスルフィッド化合

物とその他の化合物とを組み合わせた種々の漁網防汚剤、防汚塗料組成物が、特公昭 61-50984 号には 3-イソチアゾロン化合物を有効成分とする海洋構造物の汚染防止剤が、特公平 1-20665 号、特公平 2-24242 号、特開昭 53-9320 号、特開平 5-201804 号、特開平 6-100405 号、特開平 6-100408 号などにはマレイミド化合物を有効成分とする水中防汚塗料がそれぞれ開示されている。

しかし、これらの防汚剤は、いずれも、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物に対する付着防止効果が弱く、東北地方や北海道沿岸などの腔腸動物棲息海域では使用できなかった。さらに、フジツボやイガイなどの貝類やカサネカンザシなどの管棲多毛類が多く棲息する東海、西日本海域などでは従来の防汚剤ではその付着防止効果が弱く、これらの水棲汚損生物の付着を有効に防止することはできなかった。

従来亜酸化銅が貝類に対し有効である事が知られており、また銅ピリチオンなどの有機銅系の防汚剤が貝類と管棲多毛類に対し効果があることが確認されている。しかし、亜酸化銅は管棲多毛類や腔腸動物の付着防止には効果が弱く、また有機銅系の防汚剤は、塗料に混合すると塗料を増粘、ゲル化させることが多いので、塗料に混合し難いといった欠点があった。

また、特開平 8-295608 号にはトリフェニルボロンアルキルアミン付加化合物を有効成分とする漁網防汚剤が、特開平 8-295609 号にはトリフェニルボロンオクタデシルアミン付加化合物を含有する溶液が、WO98/33892 号にはトリフェニルボロン含有アリルアミン型ポリマーが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、腔腸動物、貝類、管棲多毛類などの水棲付着生物による汚損に対し、すぐれた防汚効果を示す水中防汚剤を提供することを目的とする。

さらに、他の防汚成分や塗料樹脂との混和性に優れ、且つバインダー（結着剤）としての機能も有しており、環境に与える悪影響が少ない水中防汚剤を提供することも合わせて目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した従来の水中防汚剤の諸欠点を克服するために、鋭意研究に努力した結果、環境汚染の恐れが少なく、水棲付着生物による汚損に対すぐれた防汚効果を示す新規トリフェニルボロン含有ポリマーおよびこれを含有する水中防汚剤を発明した。すなわち、新規トリフェニルボロン含有ビニルピリジン型ポリマーを含有する水中防汚剤が、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、あるいはその他の水棲生物の付着による汚損に対してすぐれた防汚効果を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

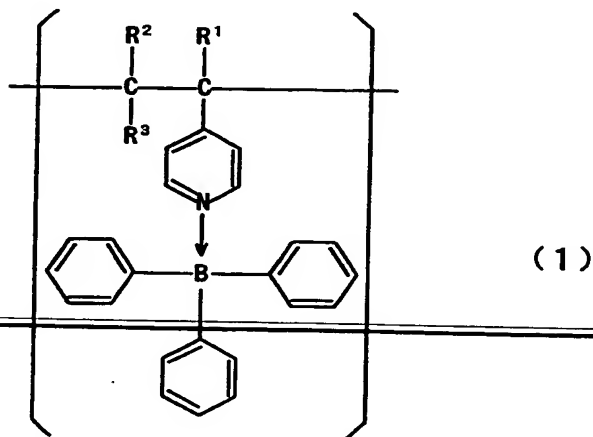
本発明のトリフェニルボロン含有ビニルピリジン型ポリマーは、トリフェニルボロン化合物単量体を高分子化したもので、同一分子内に塗膜形成能を有する樹脂部分を持つために、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能を合わせて持たせることができ、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響がさらに少ないという特徴も持っている。

【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 式(1)

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ水素および1～4個の炭素原子を

有するアルキル基よりなる群から選択される。) で表される繰り返し単位を有する平均分子量 1,000~1,000,000 のポリマー、

(2) 式 (1) で表される繰り返し単位の占める重量が 0.03~99.9 重量%である前記 (1) 記載のポリマー、

(3) 式 (1) で表される繰り返し単位におけるトリフェニルボロンの含有率が 0.02~70 重量%である前記 (1) 記載のポリマー、

(4) 前記 (1)、(2) または (3) 記載のポリマーを含有する組成物

(5) 前記 (1)、(2) または (3) 記載のポリマーを含有する水棲付着生物による汚損防止剤、

(6) 前記 (1)、(2) または (3) 記載のポリマーを含有する漁網防汚剤、および

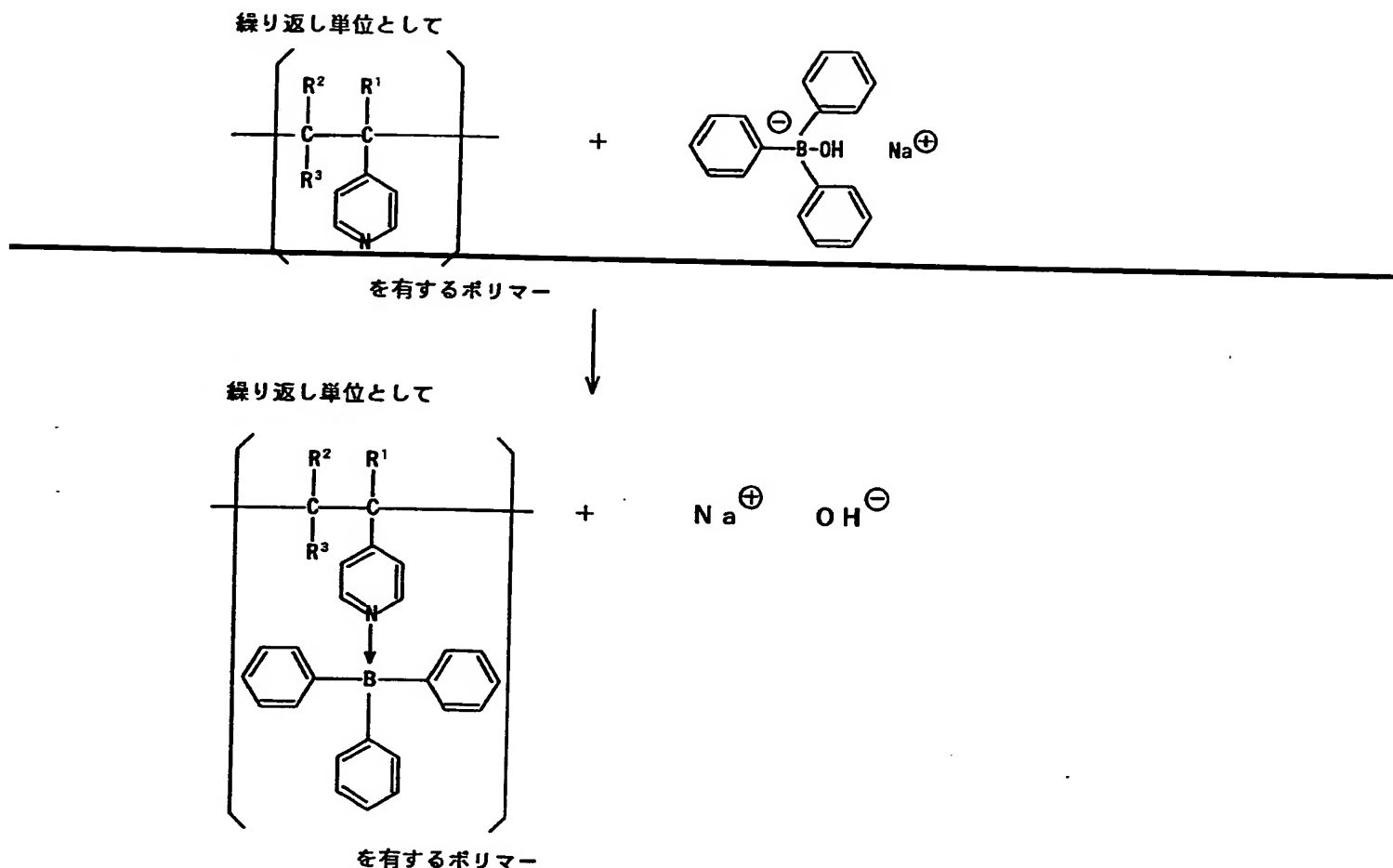
(7) 前記 (1)、(2) または (3) 記載のポリマーを含有する防汚塗料、である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーであるビニルピリジン型ポリマーは、たとえば下記の式に示す方法により合成することもできる。

【化 3】



(式中、各記号は前記と同義である。)

すなわち、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液をビニルピリジンのポリマー溶液に滴下し、析出した不溶物を水洗した後、乾燥することにより得られる。

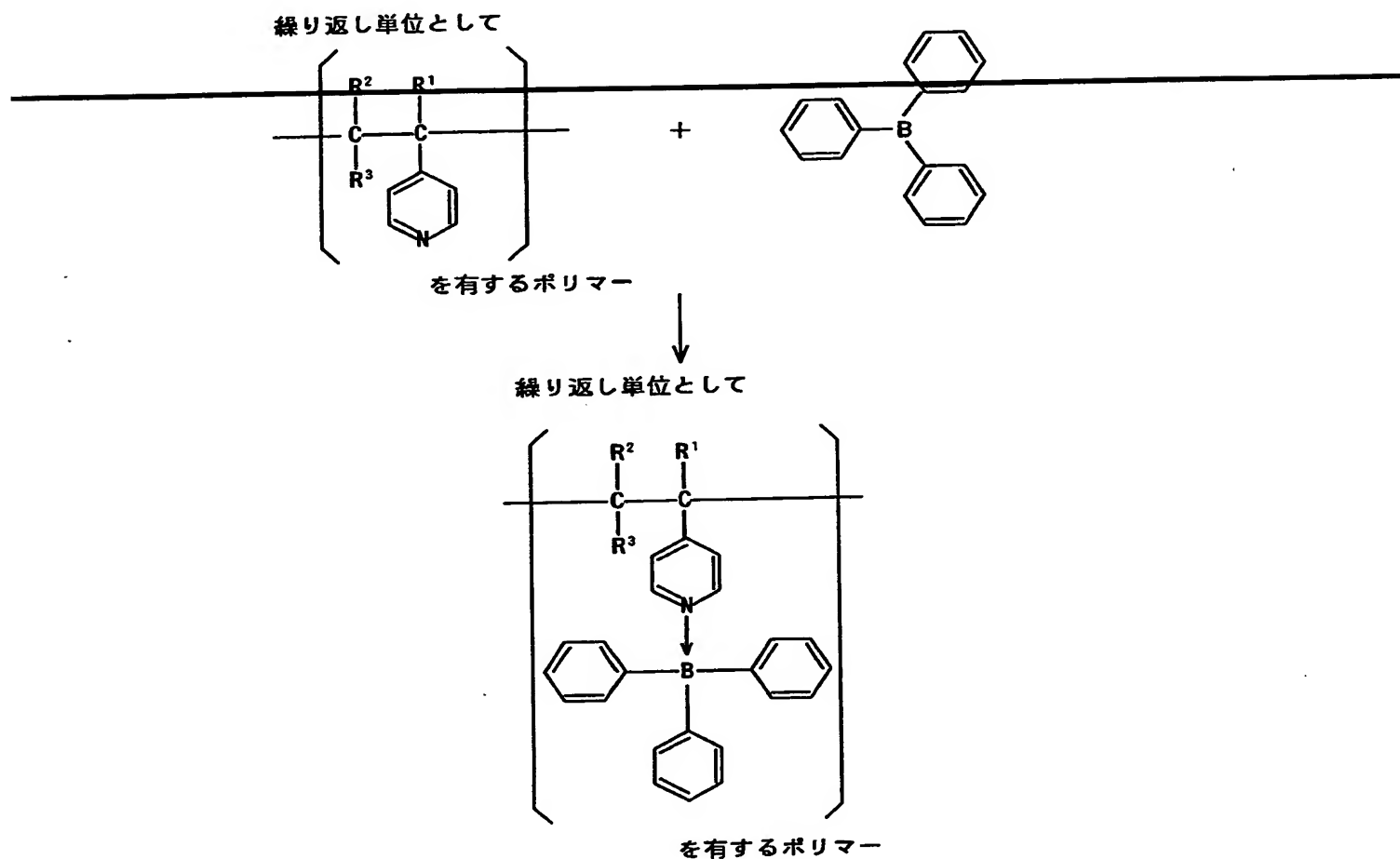
【0008】

ここでビニルピリジンとしては、4-ビニルピリジン、4-(1-メチルビニル)ピリジン、4-(2-メチルビニル)ピリジン、4-(1,2-ジメチルビニル)ピリジン、4-(1-エチルビニル)ピリジン、4-(2-エチルビニル)ピリジン、4-(1-ブチルビニル)ピリジン等が挙げられる。

また、以下の式に示す方法により、ビニルピリジンのポリマーとトリフェニルボロンとを、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド等の有

機溶媒中で反応させることにより、目的とするビニルピリジン型ポリマーであるトリフェニルボロン含有ポリマーを合成することができる。

【化 4】



(式中、各記号は前記と同義である。)

【0009】

ビニルピリジンのポリマーとトリフェニルボロンまたはその水酸化ナトリウム付加物との反応温度は室温で良いが、必要に応じて100℃まで変化させることができる。また、反応時間は通常30分から24時間程度である。

上述のビニルピリジンのポリマーは、ホモポリマーでもよく、またコポリマーでもよい。コポリマーの場合は、得られるトリフェニルボロン含有ポリマーのトリフェニルボロン含有量を調整することができる。当該コポリマーは、前述のビニルピリジン誘導体と適当なエチレン性不飽和モノマーとを共重合させて得られ

たものである。

エチレン性不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、インデン、アクリロニトリル、アクロレイン、クマロン、テトラフルオロエチレン、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、ビニルピロリドン、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルホルマール、ビニルホルムアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、ビニルアセテート、ビニルケトン類、ビニルエーテル類、アクリル酸エステル類、アクリル酸金属塩類、アクリルアミド、メタクリル酸エステル類、メタクリル酸金属塩類、メタクリルアミド、シアノアクリル酸エステル類などが挙げられる。

ここで用いるトリフェニルボロンは市販品を用いてもよく、また三フッ化ホウ素とフェニルマグネシウムブロマイドを反応させることにより製造することもできる。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーの重量平均分子量は、1,000～1,000,000であり、好ましくは3,000～500,000である。

またトリフェニルボロン含有ポリマー中の式(1)で表される繰り返し単位の占める重量割合は、通常0.03～99.9重量%であり、式(1)で表される繰り返し単位におけるトリフェニルボロンの占める重量割合は、通常0.02～70重量%である。

【0010】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーは、通常の方法により水中防汚剤、例えば漁網防汚剤、船底防汚塗料などとすることができる。

本発明の漁網防汚剤は、トリフェニルボロン含有ポリマーをキシレンなどの有機溶剤で分散、または溶解させればよい。必要に応じて、アクリル樹脂、合成ゴム、ロジン樹脂、シリコン系樹脂、ポリブデン樹脂、塩化ゴム樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキッド樹脂、クマロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂などの各種樹脂とブレンドしてもよく、これらは単独または混合物として使用できる。

本発明の漁網防汚剤中のトリフェニルボロン含有ポリマーの配合量は、その適

用環境によって任意に変更できるが、通常 1～50 重量%、好ましくは 3～25 重量%である。

本発明の漁網防汚剤に使用される有機溶剤としては、芳香族化合物系有機溶剤、ケトン化合物系有機溶剤、脂肪族化合物系有機溶剤があげられるが、より具体的には、たとえばキシレン、トルエン、ブソイドクメン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、メシチレン、ソルベントナフサ、ブタノール、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、ヘキサンなどがあげられる。またこれらは混合物として使用してもよい。

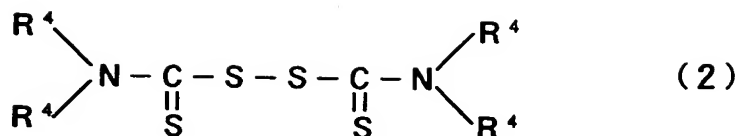
本発明の漁網防汚剤は低毒性であるに拘わらず、長期にわたってヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラなどの貝類、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、およびその他の水棲生物の付着に対し優れた付着防止効果を示す。

【0011】

本発明の漁網防汚剤は、必要により他の防汚成分を添加してもよい。添加できる他の防汚成分としては、たとえば以下の公知の防汚成分が挙げられる。

1, 3-ジシアノテトラクロロベンゼン、2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス(ジメチルジチオカルバモイル)ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ピリジン-トリフェニルボラン、トリフェニルボラン-アルキル(炭素数3～30)アミン(例えば、トリフェニルボラン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボラン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボラン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボラン-ロジンアミン、一般式(2)

【化5】



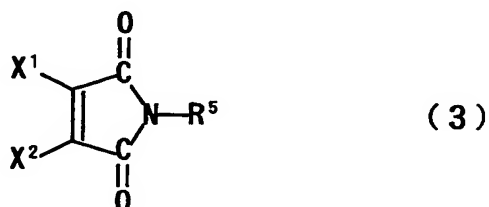
(式中、 R^4 はそれぞれ炭素数 1～4 個のアルキル基であって、なかでもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基およびブチル基が好ましい。) で表されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類。

式 (2) の具体例としては、テトラメチルウラムジスルフィッド、テトラエチルチウラムジスルフィッド、テトライソプロピルチウラムジスルフィッド、テトラ- n -ブチルチウラムジスルフィッド等が挙げられる。

【0012】

一般式 (3)

【化6】



(式中、 R^5 は水素、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、ベンジル基、アルキル置換ベンジル基またはハロゲン置換ベンジル基を示し、 X^1 および X^2 はそれぞれ塩素原子を示す。) により表される 2, 3-ジクロロマレイミド類。式 (3) における R^5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、第 3 級ブチル基、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の炭素数 1～18 のアルキル基が挙げられる。

ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル基、ジクロロエチル基、ト

リクロロエチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が好ましい。アルキル置換フェニル基としては、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、メチルエチルフェニル基等が挙げられる。

ハロゲン置換フェニル基としては、ジクロロフェニル基等が挙げられる。アルキル置換ベンジル基としては、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、ジエチルベンジル基、 α -メチルベンジル基等が挙げられる。ハロゲン置換ベンジル基としては、クロロベンジル基、ジクロロベンジル基等が挙げられる。

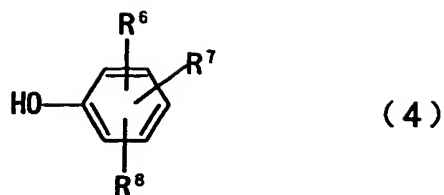
【0013】

式(3)の具体例としては、例えば、2, 3-ジクロロ-N-エチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-イソプロピルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-n-ブチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-第3級ブチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-n-オクチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-シクロヘキシルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-ベンジルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-クロロベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(4-クロロベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-メチルベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4-ジメチルベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(3, 4-ジメチルベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N- α -メチルベンジルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4-ジクロロベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 6-ジメチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 6-ジエチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4-ジエチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。

【0014】

一般式(4)

【化 7】



(式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は同一または異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ハロゲン、アルコキシ基、カルボニル基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)により表されるフェノール類。

式(4)中、 R^6 、 R^7 および R^8 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、第3級ブチル基、ノニル基等の炭素数1～9のアルキル基が挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。ハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数1～4のものが挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の炭素数2～4のものが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、クミル基等の炭素数7～9のものが挙げられる。

【0015】

式(4)の具体例としては、例えばノニルフェノール、クミルフェノール、4, 6-ジ第3級ブチル-m-クレゾール、1-シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2, 6-ジ第3級ブチル-p-クレゾール、2-フェニルフェノール、2-ブチル-6-エチル-4-イソプロピルフェノール、2-ブromo-6-クロロ-4-ジクロロメチルフェノール、2-フルオロ-4-ヨード-3-トリクロロエチルフェノール、3-ヒドロキシ-5-メトキシ安息香酸、4-エトキシ-2-ビニルフェノール等が挙げられる。

必要により添加してもよい公知の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有

ポリマーとの混合重量比は、1 : 10 ~ 10 : 1 の範囲とすることができる。

漁網防汚剤に使用される溶出調整剤として、一般式 (5)

【0016】

【化8】



(式中、 R^9 は、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を示し、 m は 2 ~ 10 の整数を示す。) により表されるジアルキルポリスルフィッド類を使用することができる。

式 (5) において、 R^9 で示されるアルキル基としては、エチル基、プロピル基、第 3 級ブチル基、第 3 級アミル基、第 3 級ノニル基、第 3 級ドデシル基、ノナデシル基等の炭素数 2 ~ 19 のものが好ましい。

式 (5) の具体例としては、例えば、ジエチルペンタスルフィッド、ジプロピルテトラスルフィッド、ジ第 3 級ブチルジスルフィッド、ジ第 3 級ブチルテトラスルフィッド、ジ第 3 級アミルテトラスルフィッド、ジ第 3 級ノニルペンタスルフィッド、ジ第 3 級ドデシルペンタスルフィッド、ジノナデシルテトラスルフィッド等が挙げられる。

【0017】

また、平均分子量が 200 ~ 1,000 を有するポリブテン、パラフィン類、ワセリンも溶出調整剤として使用できる。

平均分子量が 200 ~ 1,000 を有するポリブテンとしては、例えば、日本石油 (株) 製の LV-5、LV-10、LV-50、LV-100、HV-15、HV-35、HV-50、HV-100、HV-300 等が挙げられる。パラフィン類としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、塩化パラフィン等が挙げられる。ワセリンとして、白色ワセリン、黄色ワセリン等が挙げら

れる。これらの溶出調整剤は単独または混合物として使用することができる。

溶出調整剤の漁網防汚剤中の配合量は使用条件により任意に変更できるが、通常、3 ~ 20 重量%、好ましくは 5 ~ 10 重量%である。

漁網防汚剤に配合できる他の成分としては、シリコンオイルが挙げられる。

シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられる。

本発明の船底塗料等の防汚塗料は、トリフェニルボロン含有ポリマーを水溶性樹脂または水不溶性樹脂に、溶剤、溶出助剤、顔料、可塑剤、充填剤、硬化促進剤などの添加剤を配合し、ペイントコンディショナー、ホモキサーなどを用いて、混合分散するとにより製造することができる。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーの配合量は、防汚塗料の適用環境によって任意に変更できるが、通常1～80重量%、好ましくは3～40重量%である。本発明の防汚塗料においても、必要によりさらに他の防汚成分を添加してもよい。

【0018】

防汚塗料に添加してもよい他の防汚成分としては、ビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）亜鉛、ビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅（ CuSCN ）、アルキル=アクリレート・メチル=メタクリレート・トリブチルスズ=メタクリレート共重合物、テトラエチルチウラムジスルフィッド、ジメチルジチオカーバメート亜鉛塩、ビス（ジメチルジチオカルバモイル）ジンクエチレンビスジチオカーバメート、ピリジン-トリフェニルボラン、トリフェニルボランアルキル（炭素数3～30）アミン（例えば、トリフェニルボラン- n -オクタデシルアミン、トリフェニルボラン- n -ヘキサデシルアミン、トリフェニルボラン- n -オクチルアミン等）、トリフェニルボラン-ロジンアミン、ロダン銅、水酸化銅、ナフテン酸銅、マンガニ-ズエチレンビスチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、 N, N -ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2- n -オクチル-3-イソチアゾロン、 N -(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、 N, N' -ジメチル- N' -フェニル-(N -フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、3-ヨード-2-プロピニールブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリルスルホン、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール、2, 3

、5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、その他非錫系防汚化合物等の公知の防汚剤が挙げられる。

特に、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)銅、亜酸化銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、ピリジン-トリフェニルボラン、トリフェニルボラン-アルキル(炭素数3~30)アミン(例えば、トリフェニルボラン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボラン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボラン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボラン-ロジンアミン、テトラエチルチウラムジスルフィッド等が好ましい。

【0019】

これらの中でも、さらに、ピリジン-トリフェニルボラン、トリフェニルボラン-アルキル(炭素数3~30)アミン(例えば、トリフェニルボラン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボラン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボラン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボラン-ロジンアミン、テトラエチルチウラムジスルフィッドが特に好ましい。

以上列举した公知の防汚成分は、単独でも混合物としても使用することができる。また、前述の漁網防汚剤において例示した必要により添加してもよい他の防汚成分、各種樹脂、溶出調整剤、その他の成分も使用することができる。

その他塗料に一般的に用いられる成分、溶剤(キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル等)、顔料(ベンガラ、酸化チタン、酸化亜鉛等)、可塑剤、充填剤(タルク、微粉シリカ等)、硬化促進剤等の添加剤を必要に応じて配合することができる。

本発明の漁網防汚剤、船底防汚塗料などの水中防汚剤は低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキ

イガイ、カキ、セルブラなどの貝類、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類およびその他の水棲生物の付着に対し優れた防汚効果を示す。

【0020】

【実施例】

以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の配合は重量%を示す。

実施例 1

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた 300 mL の四つ口フラスコに、ポリ 4-ビニルピリジン（アルドリッチ社の試薬、分子量約 6 万）5.3 g をメタノール 50 g に溶解して攪拌を開始した。系内を 50℃ に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）157 g を、滴下ロートから約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧下に留去し、水を加えて析出した粘稠不溶物を濾取し、水洗後乾燥すると、淡黄白色のポリマー物質 14 g が得られた。

得られた化合物を IR（赤外線）スペクトルにて分析した結果、目的物であることが確認された。結果を〔図 1〕に示す。また、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定したところ、約 198,000 であった。

【0021】

実施例 2

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた 300 mL の四つ口フラスコに、ポリ 4-ビニルピリジン-ブチルメタアクリレート共重合体（アルドリッチ社の試薬；ブチルメタアクリレート含有率 10 重量%）5.3 g をメタノール 50 g に溶解して仕込み、攪拌を開始した。系内を 50℃ に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）142 g を、滴下ロートから約 1 時間かけて滴下した。滴下

終了後、同温度で1時間攪拌した。溶媒を減圧下にて留去し、水を加えて析出した粘稠不溶物を濾取し、水洗した後、乾燥すると、淡黄白色のポリマー物質12.3gを得た。

【0022】

実施例3

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。なお、使用したポリブテンは、LV-50（日本石油化学（株）製）、アクリル樹脂（50%キシレン液）は、LR-155（三菱レイヨン（株）製）である。

実施例1により合成したポリマー物質	10%
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20%
キシレン	70%

【0023】

実施例4

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

実施例2により合成したポリマー物質	10%
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20%
キシレン	70%

【0024】

比較例1

以下に示した量の各成分を混合し漁網防汚剤を調製した。

テトラエチルチウラムジスルフィッド	10%
ポリブテン	5%
黄色ワセリン	5%
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20%
キシレン	60%

【0025】

比較例2

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

ピリジントリフェニルボラン	10%
---------------	-----

ポリブテン	5%
黄色ワセリン	5%
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20%
キシレン	60%

【0026】

試験例 1

本発明の実施例 3、4 および比較例 1、2 に示した漁網防汚剤を、それぞれポリエチレン製無結節網（6 節、400 デニール／60 本）に浸漬塗布して風乾した後、平成 10 年 4 月から 6 ヶ月間、高知県宿毛市沖の海面下約 1.5 m に浸海保持した。6 カ月後に引き上げて次に示す基準により網の汚損状況を評価した。結果を〔表 1〕に示す。

網の汚損状況の評価基準

A：漁網の汚損面積 0%。付着生物なし。

B：漁網の汚損面積 0～10%。わずかに付着生物が存在するが、実用上差し支えない。

C：漁網の汚損面積 10～50%。付着生物が多く、漁網として使用できない場合がある。

D：漁網の汚損面積 50%以上。著しく多量に生物が付着し、もはや漁網として使用できない。

【0027】

〔表 1〕

	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例 3	A	A	A	A	B	B
実施例 4	A	A	A	A	B	B
比較例 1	C	D				
比較例 2	A	A	A	B	C	C
無処理網	D					

比較例 1、および無処理網には、1～2 ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の生物が付着した。比較例 2 は 3 ヶ月までは生物の付着が

認められなかったものの、4ヶ月以後は次第に生物の付着が認められるようになった。一方、実施例3および4では、4ヶ月間浸海した網に貝類、管棲多毛類、およびその他の生物の付着が全く認められなかった。

【0028】

実施例5～10

〔表2〕に示す塗料の配合組成に従って各成分を混合し、実施例5～10の防汚塗料を調製した。

比較例3～8

〔表2〕に示す塗料の配合組成に従って各成分を混合し、比較例3～8の防汚塗料を調製した。

【0029】

【表 2】

塗料の 配合成	成分名	塗 料 組 成 (重 量 %)									
		実 施 例					比 例				
		5	6	7	8	9	10	3	4	5	6
塗料用樹脂	ビニル系樹脂ワニス	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	塩素化イソブレンゴム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
顔 料	亜鉛華	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ベンガラ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	コロイド状シリカ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
防汚性 有効成分	実施例 1 合成ポリマー	10	5	5							
	実施例 2 合成ポリマー				10	5	5				
	PK* ¹							10	5	5	
	TPB-8* ²										10
	亜酸化銅		10			10			10		
有機溶剤	ロタン銅			10			10			10	
	キシレン	15	10	10	15	10	10	15	10	10	10
	MI BK* ³	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

*¹: ビリジノン-トリフェニルボラン、 *²: トリフェニルボラン-n-オクチルアルアミン、 *³: メチルイソブチルケトン

【0030】

試験例 2

サンドブラスト処理鋼板に予め通常の防錆塗料を塗布しておき、その乾燥した塗膜の上から、実施例5～10、比較例3～8の塗料を2回刷毛塗りして防汚塗料の乾燥塗料膜厚が約100 μ mの試験板(100mm×300mm)を作成した。この試験板を高知県宿毛市宿毛湾内において深さ約1.5mの海中に12ヶ月間浸漬し、その間3ヶ月毎に水棲付着生物の付着状況を観察して、下記に示す水棲付着生物の付着程度の評価基準により防汚効果を判定した。結果を〔表3〕に示す。

水棲付着物生物の付着程度評価基準

付着なし	◎
付着面積 10%未満	○
付着面積 10～20%未満	△
付着面積 20～30%未満	×
付着面積 30%以上	××

【0031】

【表3】

防 汚 効 果

	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例5	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎	◎
実施例8	◎	◎	◎	◎
実施例9	◎	◎	◎	◎
実施例10	◎	◎	◎	◎
比較例3	◎	◎	○	○
比較例4	△	×	××	××
比較例5	△	×	××	××
比較例6	◎	◎	○	○
比較例7	△	×	××	××
比較例8	△	×	××	××

〔表 3〕 から明らかなように、比較例 3～8 の塗料を塗布された試験板は、浸漬 3 ヶ月目で既に防汚効果の低下が見られる。一方、実施例 5～10 の塗料を塗布された試験板では、12 ヶ月間浸海した後にも生物付着面積は 10 % 未満であった。

【0032】

【発明の効果】

本発明のトリフェニルボロン含有ビニルピリジン型ポリマーを含有する水棲付着生物による汚損防止剤、たとえば漁網防汚剤、船底防汚塗料を用いることによって、漁網や船底などに、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、あるいはその他の水棲生物の付着が極めて少なくすぐれた防汚効果を有する。

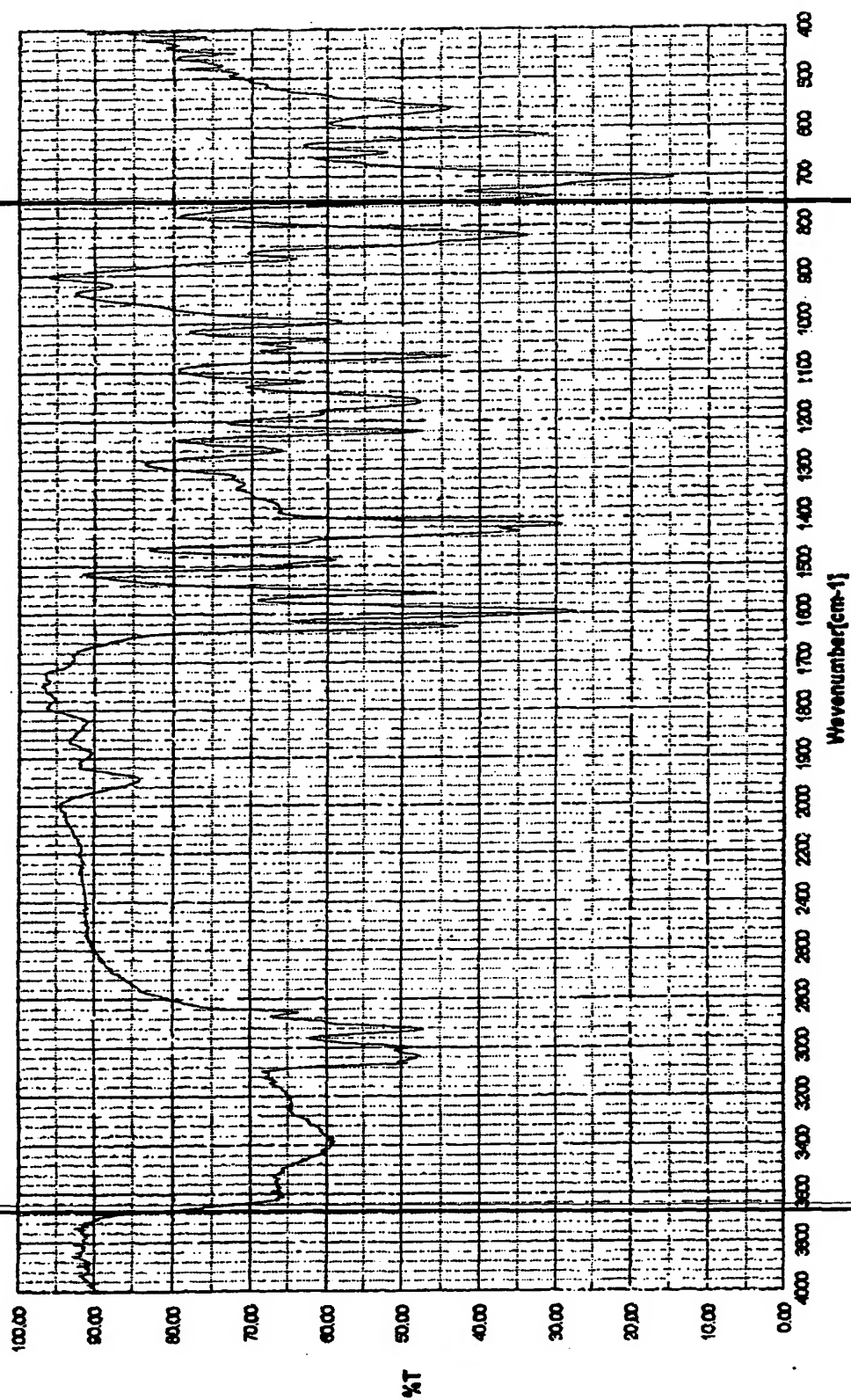
また、本発明のポリマーは、有効成分のみならずバインダー（結着剤）としての機能を有し、他の防汚成分や塗料樹脂との混和性に優れ、環境に与える悪影響も少ない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 合成例 1 で得られたポリマーの IR（赤外線）スペクトル。

【書類名】 図面

【図 1】



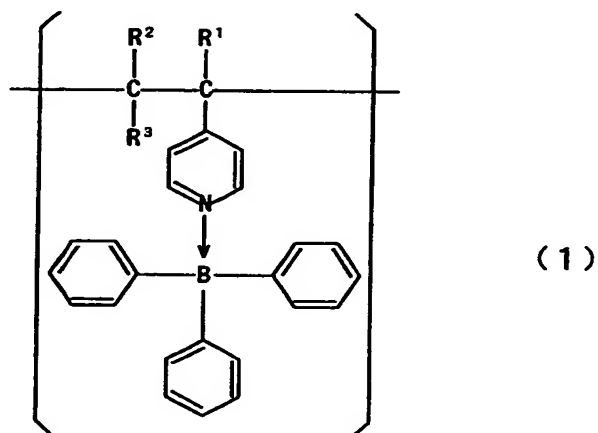
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】水棲付着生物による汚損の防止効果に優れ、環境に与える悪影響が少なく、且つ他の水中防汚成分や塗料用樹脂との混和性にも優れる漁網防汚剤、船底防汚塗料の提供。

【解決手段】式（１）

【化１】



（ $R^1 \sim R^3$ は H または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。）で表される繰り返し単位を有し、平均分子量 1,000 ～ 1,000,000 のポリマーを含有する水棲生物付着による汚損防止剤が前記課題を解決した。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第206799号
受付番号	59900699977
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 7月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 7月21日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020464]

-
- | | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1996年 9月 5日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 |
| 氏 名 | 吉富ファインケミカル株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2000年 4月 3日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町二丁目4番9号 |
| 氏 名 | 吉富ファインケミカル株式会社 |
-